

**CHIQINDI SULFAT KISLOTADAN NaOH TA'SIRIDA NATRIY SULFIT OLISH  
VA UNING FIZIK - KIMYOVIY XOSSALARINI O'RGANISH**

**A.B.Toshtemirov**

Toshkent kimyo texnologiya instituti

**A.U.Erkaev**

Toshkent kimyo texnologiya instituti

**S .Y.Bekanov**

Toshkent kimyo texnologiya instituti

**Annotatsiya.** «NAVOIYAZOT» AJ korxonasiida kaustik soda va PVX (polivinil xlorid) ishlab chiqarish sexlaridan katta miqdordagi chiqindi sifatidagi sulfat kislotasi hosil bo'lib, bu ishlab chiqarish jarayonida ortiqcha xarajatlarga olib keladi. Ushbu chiqindi kislotaning kimyoviy xossalari o'zgarganligi sababli uni oddiy ishlatish mumkin emas. Ekologik muhitni himoya qilish, chiqindilarni qayta ishlash va sanoat uchun qimmatli bo'lgan natriy sulfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) olish maqsadida chiqindi sulfat kislotaga NaOH ta'sir ettirib neytrallash usuli o'rganildi. Olingan mahsulotning fizik - kimyoviy xossalari (pH, zichlik, qovushqoqlik) turli konsentratsiya va haroratlarda eksperimental jihatdan aniqlandi, termik barqarorligi esa TGA/DTA tahlili yordamida o'rganildi. Ushbu texnologiyani joriy etish

nafaqat «NAVOIYAZOT» AJ, balki butun Respublikamizda chiqindi hosil qiluvchi korxonalar uchun muhim ahamiyat kasb etadi.

**Kalit so'zlar:** natriy sulfit, chiqindi sulfat kislota, NaOH, neytrallash, TGA/DTA, pH, zichlik, qovush qoqlik, termik barqarorlik.

**Annotation.** A large amount of waste sulfuric acid generated from the caustic soda and PVC (polyvinyl chloride) production workshops at "NAVOIYAZOT" JSC leads to excessive costs in the production process. Due to changes in the chemical properties of this acid, it cannot be directly reused. In order to protect the environment, recycle the waste, and obtain industrially valuable sodium sulfite ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), a neutralization method using NaOH was studied. The physicochemical properties of the product (pH, density, viscosity) were determined experimentally at various concentrations and temperatures, and its thermal stability was analyzed by TGA/DTA. Implementation of this technology is an important task not only for "NAVOIYAZOT" JSC, but for all waste - generating enterprises across the Republic.

**Keywords:** sodium sulfite, waste sulfuric acid, NaOH, neutralization, TGA/DTA, pH, density, viscosity, thermal stability.

**Аннотация.** На предприятии АО «НАВОИЯЗОТ» в цехах по производству каустической соды и ПВХ (поливинилхлорида) образуется большое количество отработанной серной кислоты, что приводит к излишним затратам в производственном процессе. В связи с изменением химических свойств данной кислоты её повторное применение без переработки невозможно. В целях защиты окружающей среды, утилизации отходов и получения ценного промышленного

продукта — сульфита натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) — был изучен метод нейтрализации отработанной серной кислоты с использованием  $\text{NaOH}$ . Физико - химические свойства полученного продукта (рН, плотность, вязкость) определены экспериментально при различных концентрациях и температурах, а термическая стабильность исследована методом ТГА/ДТА. Внедрение данной технологии является важной задачей не только для АО «НАВОИЯЗОТ», но и для всех предприятий, образующих отходы на территории Республики.

**Ключевые слова:** сульфит натрия, отработанная серная кислота,  $\text{NaOH}$ , нейтрализация, ТГА/ДТА, рН, плотность, вязкость, термическая стабильность.

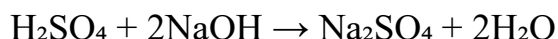
## **Kirish**

Kimyo sanoatining jadal rivojlanishi bilan birga korxonalaridan chiqadigan kislotali chiqindilar miqdori ham tobora ortib bormoqda. "NAVOIYAZOT" AJ ishlab chiqarish tsexlarida sulfat kislotasining chiqindi sifatida hosil bo'lishi nafaqat ekologik muammo, balki qa yta ishlash texnologiyalarini ishlab chiqishni talab etuvchi iqtisodiy masaladir [1,2]. Natriy sulfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) — qog'oz sanoati, to'qimachilik, fotografiya va oziq - ovqat sanoatida keng qo'llaniladigan muhim kimyoviy modda hisoblanadi. Ushbu moddaning asosi y xom ashyosi bo'lib sulfat kislota va natriy gidroksid ( $\text{NaOH}$ ) xizmat qilishi mumkin. Shu sababli chiqindi sulfat kislotadan foydalanib natriy sulfit olish jarayoni chiqindilarni qayta ishlash va qo'shimcha qiymatli mahsulot ishlab chiqarish imkonini beradi [3,4].

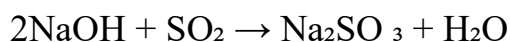
Ushbu ishda "NAVOIYAZOT" AJ dan keltirilgan chiqindi sulfat kislotani  $\text{NaOH}$  bilan reaksiyaga kiritib  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  olish texnologiyasi taklif etildi. Olingan mahsulotning fizik - kimyoviy xossalari (рН, zichlik, qovushqoqlik) va termik barqarorligi (TGA/DTA ) batafsil o'rganildi hamda texnologik jarayonning optimal parametrlari aniqlandi.

## **Material va usullar**

Tadqiqotda asosiy xom ashyo sifatida "NAVOIYAZOT" AJ ning ishlab chiqarish tsexlaridan olingan chiqindi sulfat kislota ( $H_2SO_4$ ) va texnik natriy gidroksid ( $NaOH$ ) ishlatildi. Neytrallash reaksiyasi quyidagi sxema bo'yicha amalga oshirildi:



$Na_2SO_3$  olish uchun esa avval  $SO_2$  gazi yoki sulfitlash reagenti ishtirokida qo'shimcha bosqich amalga oshirildi:



Jarayon davomida reaksiya muhiti nazorat qilindi: optimal pH 9.0 – 9.5 oralig'ida saqlanib turildi. Reaksiya 40 – 60°C harorat oralig'ida olib borildi.

Olingan  $Na_2SO_3$  eritmalarining fizik - kimyoviy xossalari turli konsentratsiya (1% – 30%) va harorat (20 – 100°C) oraliqlarida eksperimental usulda o'rganildi. pH ko'rsatkichi universal rH - metr yordamida, zichlik piknometrik usulda, dinamik qovushqoqlik esa rotatsion viskozimetr yordamida aniqlandi. Termik barqarorlik TGA/DTA usuli bilan tahlil qilindi.

## **Natijalar va muhokama**

### **1. $Na_2SO_3$ eritmalarining pH ko'rsatkichi**

Turli konsentratsiya va haroratlarda o'lchangan pH qiymatlari 1 – jadvalda keltirilgan. Olingan natijalar  $Na_2SO_3$  eritmalarining ishqoriy muhitda (pH 8.0 – 10.0) joylashishini ko'rsatadi.

1 - jadval.  $Na_2SO_3$  eritmalarining turli harorat va konsentratsiyalardagi pH ko'rsatkichlari

t, °C	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> eritma konsentratsiyasi, — %							
	1%	2.5%	5%	10%	15%	20%	25%	30%
20	10	9.5	9.5	9.5	9	9	9	9.5
40	9.5	9.5	9	9	8.8	9	9	9.5
60	9	9	9	8.5	8.6	8.6	8.8	9
80	9	8.5	8.5	8	8.5	8.5	8.6	8.7
100	8.5	8	8	8	8.5	8.3	8	8

Jadval tahlilidan ko'rinib turibdiki, barcha konsentratsiyalarda haroratning 20°C dan 100°C gacha ko'tarilishi pH ko'rsatkichining pasayishiga olib keladi. Masalan, 1% li eritmada harorat 20°C da pH = 10.0 bo'lsa, 100°C da bu qiymat 8.5 gacha tushdi. Bu holat harorat ortishi bilan Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ning gidroliz jarayonining kuchayishi va tizimda SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ionlarining muvozanati o'zgarishi bilan izohlanadi [5].

Past haroratlarda (20 – 40°C) konsentratsiya 1% dan 25% gacha oshganda pH 10.0 dan 9.0 gacha kamayishi kuzatildi. Ammo yuqori haroratlarda (80 – 100°C) barcha konsentratsiyalar uchun pH 8.0 – 8.7 oralig'ida to'planib, termodinamik barqarorlashish kuzatildi. Texnologik jarayon uchun eng barqaror muhit (pH 9.0 – 9.5) 20 – 40°C harorat oralig'ida ta'minlanishi aniqlandi.

## 2. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> eritmalarining zichligi

Eritma zichligi ( $\rho$ , g/sm<sup>3</sup>) turli harorat va konsentratsiyalarda o'lchandi. Natijalar 2 - jadvalda keltirilgan.

2 - jadval. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> eritmalarining zichligi (g/sm<sup>3</sup>)

t, °C	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> eritma konsentratsiyasi, g/sm <sup>3</sup>							
	1%	2.5%	5%	10%	15%	20%	25%	30%
20	1.009	1.035	1.047	1.095	1.14	1.2	1.245	1.28
40	1.0035	1.02	1.043	1.095	1.13	1.19	1.22	1.265
60	1	1.0075	1.04	1.085	1.13	1.175	1.21	1.25
80	0.985	1.005	1.015	1.07	1.12	1.16	1.19	1.235
100	0.965	0.975	1.01	1.04	1.1	1.13	1.19	1.21

Jadvaldan ko'rinib turibdiki, barcha harorat oralig'larida konsentratsiya ortishi bilan zichlik muntazam o'sib boradi. 20°C haroratda 1% li eritmaning zichligi 1.009 g/sm<sup>3</sup> ni tashkil etgan bo'lsa, 30% li eritmada bu qiymat 1.28 g/sm<sup>3</sup> gacha — ya'ni 26.9% ga — oshdi. Bu hodisa eritmadagi ion konsentratsiyasining ortishi va erigan modda molekulalarining suyuqlik hajmiy strukturasi ta'siri bilan izohlanadi. Haroratning ortishi esa, aksincha, zichlikning pasayishiga sabab bo'ladi. Ayniqsa, past konsentratsiyali (1 – 5%) eritmalarda bu ta'sir yaqqol ko'rinadi: 1% li eritmada harorat 20°C dan 100°C gacha ko'tarilganda zichlik 1.009 dan 0.965 g/sm<sup>3</sup> gacha tushdi. Ishlab chiqarishda taklif etilayotgan 20% li eritma uchun 20 – 6 0°C harorat oralig'ida zichlik 1.175 – 1.2 g/sm<sup>3</sup> oralig'ida saqlanib, absorbsiya minoralarida barqaror gidravlik rejimni ta'minlaydi.

### 3. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> eritmalarining qovushqoqligi

Dinamik qovushqoqlik ( $\eta$ , mPa·s) ko'rsatkichlari 3 - jadvalda keltirilgan.

3 - jadval. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> eritmalarining dinamik qovushqoqligi (mPa·s)

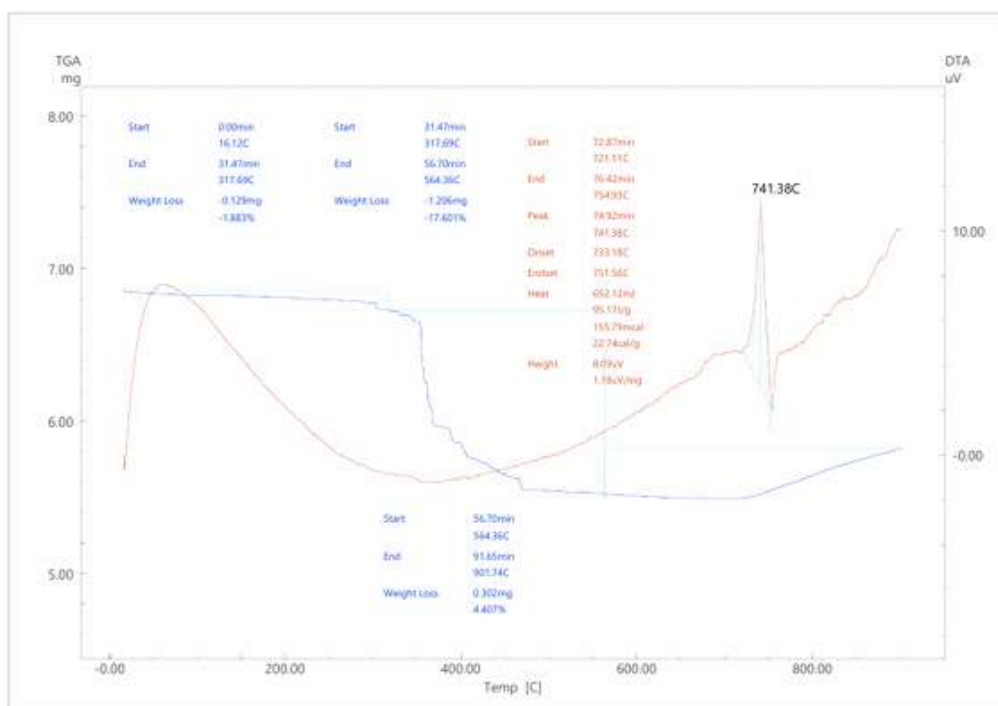
t, °C	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> eritma konsentratsiyasi, mPa·s							
	1%	2.5%	5%	10%	15%	20%	25%	30%
20	1.01	1.045	1.07	1.15	1.2	1.4	1.7	3
40	0.67	0.68	0.7	0.75	0.8	1.1	1.3	1.7
60	0.47	0.5	0.5	0.55	0.6	0.62	0.65	1
80	0.35	0.36	0.37	0.38	0.4	0.4	0.6	0.8
100	0.29	0.3	0.31	0.35	0.38	0.39	0.4	0.4

Tajriba natijalari shuni ko'rsatadiki, 30% li eritmada harorat 20°C dan 100°C gacha ko'tarilganda qovushqoqlik 3.0 mPa·s dan 0.4 mPa·s gacha — ya'ni 7.5 baravarga — keskin kamaydi. Bu hodisa harorat ortishi bilan molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlarining zaiflashishi va suyuqlikning kinetik energiyasi ortishi natijasida oquvchanlikning yaxshilanishi bilan izohlanadi [6]. Konsentratsiya 20% dan 30% gacha oshganda (20°C da) qovushqoqlikning 1.4 mPa·s dan 3.0 mPa·s gacha keskin sakrashi kuzatildi. Bu to'yinish chegarasiga yaqinlashganda ionlar va molekula assotsiatlarining zichlashishi bilan bog'liq. Texnologik nuqtai nazardan eritma haroratini 40 – 60°C ga ko'tarish qovushqoqlikni sezilarli darajada kamaytiradi (30% li eritma uchun 3.0 dan 1.0 mPa·s gacha), bu esa nasoslar elektr sarfini kamaytirish va absorbsiya jarayoni samaradorligini oshirish imkonini beradi.

#### 4. Natriy sulfitning termogravimetrik tahlili (TGA/DTA)

Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> namunasining termik barqarorligi TGA (termogravimetrik tahlil) va DTA (differensial termik tahlil) usullari yordamida o'rganildi. Tahlil natijasida namunaning termik parchalanishi uch bosqichda kechishi aniqlandi (4 - jadval).

TGA/DTA egri chiziqlari 1 - rasmda keltirilgan.



1 - rasm. Natriy sulfit namunasining TGA (ko'k) va DTA (qizil) egri chiziqlari

4 - jadval. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> namunasining TGA tahlili bo'yicha termik bosqichlar

Bosqich	Harorat oralig'i (°C)	Massa yo'qotilishi (%)	Massa o'zgarishi (mg)	Jarayon tavsifi
I	16.12 – 317.69	1.883	0.129	Adsorbsiyalangan namlik va qoldiq kristall suv ajralishi
II	317.69 – 564.36	17.601	1.206	Asosiy termik destruksiya: $4\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}; \text{SO}_2$ ajralishi
III	564.36 – 901.74	+4.407	+0.302	Qayta oksidlanish: $\text{Na}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$ shakllanishi; massa ortishi

Birinchi bosqichda (16.12 – 317.69°C) namuna massasining atigi 1.883% (0.129 mg) kamayishi kuzatildi. Bu juda kichik qiymat namunaning asosan suvsizlangan (angidrid) Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> holatida ekanligini hamda kristall tuzilmasining shu harorat oralig'ida barqaror saqlanishini ko'rsatadi.

Eng muhim jarayon ikkinchi bosqichda (317.69 – 564.36°C) sodir bo'ldi: massa 17.601% (1.206 mg) ga keskin kamaydi. Bu bosqich natriy sulfitning asosiy termik destruksiyasiga to'g'ri keladi. Yuqori harorat ta'sirida disproporsiyalanish reaksiyasi sodir bo'ladi:



Jarayon davomida SO<sub>2</sub> gazining ajralib chiqishi natijasida namuna massasi keskin kamayadi. Muhitda erkin kislorod mavjud bo'lsa, sulfit ionlarining qisman sulfat ionlarigacha oksidlanishi ham parallel ravishda kechishi mumkin. Bu natija natriy sulfitning termik barqarorlik chegarasi taxminan 317°C ekanligini ko'rsatadi [7].

Uchinchi bosqichda (564.36 – 901.74°C) namuna massasining +4.407% (0.302 mg) ga ortishi kuzatildi. TGA e gri chizig'ining yuqoriga ko'tarilishi parchalanish natijasida hosil bo'lgan Na<sub>2</sub>S va oraliq mahsulotlarning yuqori haroratda atmosfera kislorodi bilan reaksiyaga kirishib, termik barqaror Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ni hosil qilishi bilan izohlanadi.

### **DTA tahlili natijalari**

DTA egri chizig'ida 741.38°C haroratda keskin issiqlik cho'qqisi qayd etildi (5 - jadval). Bu harorat oralig'ida TGA egri chizig'ida massa o'zgarishi kuzatilmasligi ushbu hodisaning gaz ajralishi bilan kechuvchi kimyoviy reaksiya emas, balki tizim ichidagi faza o'tishi jarayoni ekanligini ko'rsatadi.

5 - jadval. DTA tahlili bo'yicha asosiy fazaviy o'tish parametrlari (741.38°C)

Ko'rsatkich	Qiymat	Birlik (J/g)	Birlik (cal/g)	Izoh
Ekstremum (Peak)	741.38°C	—	—	DTA cho'qqisi
Boshlanish (Onset)	733.18°C	—	—	Faza o'tishi boshlanishi
Tugash (Endset)	751.56°C	—	—	Faza o'tishi tugashi
Entalpiya	95.17	J/g	22.74 cal/g	Faza o'tishi energiyasi

Ehtimol, ushbu termik effekt  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  va  $\text{Na}_2\text{S}$  komponentlarining evtektik o'zgarishi, kristall modifikatsiyaning almashinuvi yoki qattiq fazadan qisman suyuq fazaga o'tish jarayoni bilan bog'liqdir. Entalpiya qiymatining 95.17 J/g (22.74 cal/g) ga teng ekanligi fazaviy o'tishning aniq energetik chegaraga ega bo'lganligini ko'rsatadi.

### Xulosa

"NAVOIYAZOT" AJ chiqindi sulfat kislotasidan NaOH ta'sirida natriy sulfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) olish va uning fizik - kimyoviy xossalarini o'rganish bo'yicha o'tkazilgan tadqiqotlar quyidagi xulosalar chiqarishga imkon berdi:

1. Chiqindi sulfat kislotani NaOH bilan neytrallash jarayonida  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  olish texnologiyasi muvaffaqiyatli amalga oshirildi. Jarayon uchun optimal harorat 40 – 60°C, pH 9.0 – 9.5 oralig'ida ekanligi aniqlandi.

2.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  eritmalarining pH ko'rsatkichi harorat ortishi bilan monoton ravishda kamaya di (pH = 10.0 dan 8.0 gacha), konsentratsiya esa pH ga unchalik kuchli ta'sir ko'rsatmaydi — bu ishlab chiqarish jarayonida konsentratsiyani keng diapazonda boshqarish imkonini beradi.

3. Eritma zichligi konsentratsiya ortishi bilan chiziqli ravishda oshadi (1.009 dan 1.28 g/sm<sup>3</sup> gacha, 20°C da) va harorat ortishi bilan kamayadi. 20% li eritma uchun 20 – 60°C harorat oralig'i texnologik nuqtai nazardan qulay ( $\rho = 1.175 - 1.2$  g/sm<sup>3</sup>) deb baholandi.

4. Dinamik qovushqoqlik harorat ortishi bilan keskin pasayadi (30% li eritmada 3.0 dan 0.4 mPa·s gacha, 20°C dan 100°C gacha). Eritma haroratini 40 – 60°C ga ko'tarish texnologik uskuna ish rejimini optimallashtirishga imkon beradi.

5. TGA/DTA tahlili Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ning termik barqarorlik chegarasi 317°C ekanligini ko'rsatdi. Asosiy destruksiya 317 – 564°C oralig'ida 17.601% massa yo'qotilishi bilan kechadi. 741.38°C da kuzatilgan fazaviy o'tish energiyasi 95.17 J/g ni tashkil etdi.

6. Ishlab chiqilgan texnologiya chiqindi sulfat kislotalarni utilizatsiya qilish va iqtisodiy qimmatga ega kimyoviy mahsulot olish imkonini beruvchi ekologik samarali yondashuv sifatida tavsiya etiladi.

#### **Foydalanilgan adabiyotlar:**

1. Levin B.V., Kopylev B.A. Promyshlennyye metody utilizatsii otrabotannykh kislot. — Moskva : Khimiya, 1987. — 240 s.
2. Ergashev O.E., Mirzayev S.S. Kimyo sanoati chiqindilarini qayta ishlash texnologiyalari. — Toshkent: Fan, 2005. — 312 b.
3. Nekrasov B.V. Osnovy obshchey khimii. T. 1. — Moskva: Khimiya, 1973. — 656 s.
4. Kirk - Othmer Encycloped ia of Chemical Technology. Sodium Sulfite. Vol. 22. — New York: Wiley, 2006. — P. 541 – 558.

5. Akopov E.I. Neorganicheskaya khimiya. — Moskva: Vysshaya shkola, 1990. — 480 s.
6. Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E. The Properties of Gases and Liquids. 5th ed. — McGraw - Hill, 2001. — 768 p.
7. Dollimore D. The thermal decomposition of sodium sulfite. // *Thermochimica Acta*. — 1987. — Vol. 117. — P. 95 – 107.
8. Toshtemirov A.B., Erkaev A.U., Koshanova B.T., Bekanov S.Y., Erkayeva N.A., Xakimov S.S. Kaustik soda va PVX tsexlaridan chiquvchi kislotali chiqindilarni qayta ishlash va o'simliklar uchun o'g'it olish usullari // *Development of Science*. — 2023. — Vol. 7, №12. — B. 146 – 151.